

Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych

Polska Akademia Nauk, Wrocław

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Małgorzaty Misiak pt. "The influence of active and passive ions' doping on the spectroscopic properties of colloidal NaYF₄ nanocrystals doped with Yb³⁺ and Tm³⁺"

Promotorem recenzowanej rozprawy doktorskiej jest dr hab. inż. Artur Bednarkiewicz, a prace związane z realizacją celów badawczych zostały wykonane w Instytucie Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN oraz częściowo w laboratoriach WCB EIT+ we Wrocławiu. Przedstawiona praca jest napisana w całości w języku angielskim, liczy 116 stron i składa się z 5 głównych rozdziałów oraz 4 uzupełnień: listy rysunków, tabel, odpowiednich i najbardziej aktualnych odnośników literaturowych oraz zestawienia publikacji doktorantki. Praca poprzedzona jest również dwustronicowym streszczeniem w języku angielsku. Cel pracy został określony ogólnie już w Rozdziale 1 (w pierwszym podrozdziale pracy) i dotyczy zbadania wpływu współdomieszkowania nanokryształów up-konwersyjnych, w szczególności jonami pasywnymi, tj. takimi, które nie biorą w sposób bezpośredni udziału w procesie emisji, na transfery energii oraz intensywność oraz strukturę pasmową widm luminescencji. Szczegółowe cele badawcze zostały następnie opisane w Rozdziale 2 wraz ze wskazaniem wybranych do badań nanokryształów materiałów fluorkowych o strukturze regularnej tj. α -NaYF₄ domieszkowanych jonami Yb³⁺ i Tm³⁺ oraz współdomieszkowanych jonami Li⁺, K⁺ i Ca²⁺, jak również pominiętego w tytule rozprawy CaF₂ domieszkowanego jonami Yb³⁺ i Tm³⁺. Wybór zarówno materiałów jak i ich domieszek w mojej ocenie jest bardzo interesujący, powyższe materiały posiadają udowodnione bardzo dobre właściwości up-konwersyjne, wciąż prowadzone są natomiast poszukiwania metod wzmocnienia emisji up-konwersyjnej w zakresie światła niebieskiego, za którą odpowiada najczęściej właśnie jon Tm³⁺.

W Rozdziale 3 rozprawy doktorantka opisała metody otrzymania wybranych materiałów przeprowadzonych w oparciu o zmodyfikowaną metodę opisaną wcześniej przez Boyera *et al.* oraz oryginalnym wykorzystaniem jej do otrzymania dwufazowego układu rdzeń-płaszcz, gdzie płaszczem była nanometryczna warstwa niedomieszkowanego NaYF₄. Modyfikacja syntezy zmniejsza w oczywisty sposób stopień skomplikowania procesu wytwarzania nanokryształów, a zaproponowana optymalizacja nie jest bez znaczenia w przypadku potencjalnych zastosowań i dalszej funkcjonalizacji powierzchni otrzymanych nanokryształów. W tym samym rozdziale przedstawiono też krótko wykorzystane w badaniach techniki eksperymentalne tak strukturalne i mikrostrukturalne (XRD, TEM, SEM, STEM) jak i techniki spektroskopowe (pomiarów względnej intensywności emisji, czasów życia

luminescencji, pomiary widm w zależności od mocy wzbudzenia laserowego). **Wśród technik badawczych brakuje natomiast opisu techniki pomiarów (lub pośrednich metod wyznaczenia) przywoływanej we wstępie pracy wydajności kwantowej procesu up-konwersji. Nie opisano również metodologii wykorzystanej techniki DLS, z których to pomiarów wyniki zaprezentowano w dalszej części rozprawy (str. 60-61), i które wykorzystano jako dodatkowy dowód uzyskania struktury rdzeń-płaszcz.**

W Rozdziale 4 rozprawy przedstawione zostały uzyskane wyniki eksperymentalne oraz przeprowadzona została dyskusja otrzymanych rezultatów. Wyniki te zostały zaprezentowane w sposób logiczny, kolejno przedstawiono wyniki badań strukturalnych i spektroskopowych dla każdego z badanych materiałów rozpoczynając od próbki α -NaYF₄ przy stałym stężeniu Yb³⁺ wynoszącym 20% oraz przy różnych stężeniach Tm³⁺ od 0,1 do 2% molowych względem jonów Y³⁺. W wyniku analizy spektroskopowej jako optymalne do maksymalizacji intensywności przejścia $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ stężenie jonów Tm³⁺ określono jako 0,1%, dla których to próbek czas zaniku emisji z poziomu 1G_4 określany był w przeciwieństwie do wyższych stężeń funkcją mono-eksponencjalną. **Jako jedną z przyczyn zaproponowanego modelu bi-eksponencjalnego dla próbek materiałów z wyższym stężeniem Tm³⁺ (powyżej 0,2%) wskazano możliwość istnienia frakcji Tm³⁺ w zaburzonej strukturze występującej w warstwie przypowierzchniowej nanokryształu. Przy czym nie do końca jasne jest dlaczego trend wskazany na Fig. 11b łączy punkty τ_{D1} (odpowiadającego krótszemu komponentowi, związanymi jak można przeczytać na stronie 33 z obecnością jonów w warstwie przypowierzchniowej nanokryształu) z wartościami dla stężeń 0,1% i 0,2% Tm³⁺, które zgodnie z opisem powinny odpowiadać jedynie składowej długożyciowej. Brakuje również informacji o monitorowanym przejściu (można się jedynie domyśleć, że chodzi o przejście $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$), odpowiednia informacja z długością fali wzbudzenia i emisji powinna się znaleźć w podpisie rysunku.**

W celu wyznaczenia mechanizmu obserwowanej emisji zarejestrowano również wyniki pomiarów widm emisyjnych w funkcji mocy wzbudzenia co umożliwiło wyznaczenie rzędu procesu wzbudzenia i tym samym określenie liczby niezbędnych fotonów do zaobserwowania emisji up-konwersyjnej z danego poziomu wzbudzonego. W oparciu o uzyskane wyniki zaproponowano wyczerpujący mechanizm wzbudzenia obejmujący zarówno tak powszechnie wskazywane procesy ETU i ESA oraz udział CS jak i przedyskutowano szczegółowo możliwe procesy krzyżowej relaksacji wpływające w zasadniczy sposób na wygaszanie/intensyfikację poszczególnych przejść wraz ze wzrostem stężenia jonów Tm³⁺. W szczególności wykazano, że dla słabo domieszkowanych próbek i przy niskich mocach wzbudzenia dominuje proces ETU. Przy wzroście mocy wzbudzenia wzrasta znaczenie procesu CS i tym samym rząd procesu ulega nieznacznemu zmniejszeniu. Natomiast przy dalszym wzroście mocy promowany zaczyna być proces ESA, który prowadzi do dalszego, znacznie wyraźniejszego obniżenia rzędu procesu. Przedstawione w pracy wyniki, ze względu na potencjalne zastosowania biotechnologiczne, są szczególnie istotne dla kompletnego zrozumienia procesu up-konwersji w zakresie małych mocy wzbudzenia.

W kolejnej części Rozdziału 4 opisano wpływ domieszek pasywnych na modulowanie obserwowanej emisji up-konwersyjnej. I tak, wprowadzenie mniejszego jonu Li^+ w miejsce większego jonu Na^+ miało na celu możliwość kontrolowania parametru sieci regularnej NaYF_4 , co przekładać powinno się na zmianę odległości między jonami domieszek. Wykazano wzrost nanokryształów wraz z poziomem domieszkowania jonami Li^+ (materiał jednofazowy dla stężenia $\text{Li}^+ < 30\%$) i przedstawiono wiarygodną hipotezę tłumaczącą zwiększenie rozmiarów nanokryształów uzyskiwanych w tych samych warunkach syntezy. Jednocześnie wykazano, że przy wyższych stężeniach ($> 10\%$), jony Li^+ zajmują nie tylko pozycje węzłowe Na^+ , ale również pozycje międzywęzłowe. Wyniki te korelują bardzo dobrze z uzyskanymi wynikami spektroskopowymi. Obserwowana zmiana w obniżeniu intensywności up-konwersji prowadzącej do emisji $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ przy niskich stężeniach Li^+ wynika ze zmniejszenia odległości między jonami Tm^{3+} i zwiększenia prawdopodobieństwa relaksacji krzyżowej prowadzącej do równoczesnego wzmocnienia emisji $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$. Natomiast zwiększenie intensywności przejścia $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ przy stężeniach $\geq 30\%$ jest słusznie tłumaczone niejednorodnością strukturalną tych próbek i prawdopodobną emisją z powstającej drugiej fazy $\text{NaYF}_4(\beta)$. Uzyskane rezultaty jednoznacznie wskazują, że w przeciwieństwie do opisanego w literaturze przypadku $\beta\text{-NaYF}_4$, domieszkowanie $\alpha\text{-NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ jonami Li^+ nie poprawia oczekiwanych właściwości luminescencyjnych związanych z intensyfikacją „niebieskiej up-konwersji”. **Zauważyć należy, że przy prezentacji wyników wyznaczenia czasów życia poziomu $^1\text{G}_4$ (Fig. 22) ponownie zabrakło informacji o tym, dla którego przejścia (przy jakiej długości fali) wykonano pomiar zaniku.**

W mojej opinii znacznie bardziej interesujący wpływ na właściwości luminescencyjne zaobserwowano w przypadku współdomieszkowania $\alpha\text{-NaYF}_4$ jonami Ca^{2+} prowadzącymi z uwagi na brak kompensacji ładunku zarówno przy wprowadzaniu jonów Ca^{2+} w pozycje krystalograficzne jonów Na^+ jak i jonów Y^{3+} . W jego rezultacie zaobserwowano znaczne poprawienie właściwości up-konwersyjnych w szczególności dla próbki $\alpha\text{-NaYF}_4:20\% \text{Yb}^{3+}$ współdomieszkowanej $0,1\% \text{Tm}^{3+}$ i $5\% \text{Ca}^{2+}$. Niestety, pomimo bardzo obiecujących wyników badań spektroskopowych, morfologia i brak jednorodności mikrostrukturalnej, które są wynikiem wprowadzania do struktury NaYF_4 jonów Ca^{2+} , uniemożliwiają na obecnym etapie wykorzystanie tych materiałów we wspomnianych wcześniej zastosowaniach. Uzyskane rezultaty mają natomiast niewątpliwie aspekt poznawczy, umożliwiający głębsze zrozumienie mechanizmów transferów energii i procesów wygaszania luminescencji w układach o zaburzonej strukturze. **Chciałbym jedynie przypomnieć, że przygotowanie reagentów w stechiometrii odpowiadającej wprowadzaniu jonów Ca^{2+} w miejsce Na^+ i Y^{3+} nie jest tożsame z tym, że wprowadzane domieszki są właśnie w ich pozycjach węzłowych (podpis Fig. 24). Dodatkowo, w zapisie stechiometrii Fig.22a i Fig.22c zapisano, że wprowadzanie Ca^{2+} zachodzi kosztem Na^+ (Fig.22c) natomiast w przypadku oznaczenia stechiometrii Ca^{2+} wprowadzanego w pozycje Y^{3+} (Fig.22a) zrozumieć można, że jony Ca^{2+} są nadmiarowe w stosunku do stechiometrii zapisanej we wzorze NaYF_4 . Zatem, ponieważ brakuje ostatecznego dowodu na dokładne określenie pozycji krystalograficznych jonów Ca^{2+} ,**

a zakładane osadzenie węzłów wynika jedynie z przyjętej stechiometrii nie do końca poprawne w mojej opinii jest użycie sformułowania „*were substituting*” bez odpowiedniego komentarza. Tym bardziej, że na str. 60 przeczytać można „*There is no significant difference in general trend between samples doped by substitution of Ca²⁺ ions instead of either Na⁺ or Y³⁺.*”

Ostatnim z pasywnych jonów wykorzystanych do modulacji właściwości up-konwersyjnych był jon K⁺. Przy tej samej wartościowości co Na⁺ posiada znacznie większy promień jonowy, pozwalający na oczekiwanie innego wpływu na strukturę syntezowanych nanokryształów bez potrzeby kompensacji ładunku, jak to ma miejsce w przypadku jonu Ca²⁺. Przedstawione rezultaty badań XRD potwierdziły możliwość domieszkowania nanokryształów jonami K⁺ aż do 30% w miejsce Na⁺ przy zachowaniu struktury regularnej z wyraźnym zwiększeniem parametru sieci i w konsekwencji również komórki elementarnej. Otrzymane materiały charakteryzowały się również wąskim rozkładem rozmiaru ziaren potwierdzonych badaniami SEM, TEM i DSL. Struktura rdzeń-płaszcz została potwierdzona badaniami STEM przez mapowanie stężenia Y³⁺ i Yb³⁺ w przekroju nanokryształu. Dla próbek domieszkowanych 0,1% Tm³⁺ intensywność zarejestrowanej up-konwersji ulegała natomiast znacznej redukcji ze wzrostem stężenia K⁺ zarówno dla próbki z płaszczem jak i bez płaszcza NaYF₄. **Pomimo informacji zawartych w dalszej części rozprawy (Fig. 47) nie wynika z opisu preparatyki czy we wcześniej analizowanych próbkach domieszkowanie jonami K⁺ przeprowadzono zarówno w rdzeniu jak i w płaszczu co ma znaczenie w analizie XRD.** Dla próbek domieszkowanych 2% Tm³⁺ zarejestrowano natomiast znaczne wzmocnienie intensywności up-konwersji zarówno dla próbek z płaszczem jak i bez płaszcza. Co ważne, jednocześnie dla tych samych próbek zaobserwowano taką samą tendencję zwiększania parametru sieci i rozmiaru nanokryształów jak dla próbek domieszkowanych 0,1%. Obserwowaną zmianę w intensywności up-konwersji powiązano z dystorsją sieci, defektów powierzchniowych i ze zmianą lokalnej symetrii jonów Tm³⁺ przy podstawianiu w miejsce Na⁺ jonów K⁺, co nie tłumaczy jednak wprost różnic obserwowanych dla próbki domieszkowanej 0.1% i 2% przy tych samym stężeniu jonów K⁺. W celu analizy procesu mechanizmu zmierzono widma emisyjne w funkcji mocy wzbudzenia. Otrzymane wyniki rzędu procesu nieco niższe od oczekiwanych (teoretycznie 2 dla emisji z ³H₄ i 3 dla ¹G₄) co wytłumaczono założeniami modelu Pollnau'a *et al.* oraz trudnościami w pomiarze charakterystyk spektralnych przy zakładanych w tym modelu relatywnie niskich mocach wzbudzenia. W celu głębszej analizy obserwowanego zachowania przeprowadzono również analizę zaników emisji z poszczególnych poziomów wzbudzonych. Wykazano, że opłaszczenie nanokryształów i osiągnięta tym sposobem pasywacja powierzchni prowadzi do znacznego wydłużenia czasu życia emisji zarówno emisji z ³H₄ jak i z ¹G₄ dla obu stężeń Tm³⁺. Co najciekawsze i najbardziej nieoczekiwane to fakt, że zależność czasów życia dla obu przejść od stężenia jonów K⁺ (Fig. 44 i Fig. 46) jest zupełnie odwrotna. W przeciwieństwie do próbek domieszkowanych 0,1% wraz ze zwiększaniem stężenia jonów K⁺ zaobserwowany został zauważalny wzrost czasów życia dla próbek domieszkowanych 2% Tm³⁺. Choć wyznaczone wartości bezwzględne były wciąż wyraźnie niższe dla silniej domieszkowanych próbek. **Zaproponowano trzy**

niezależne przyczyny, które mogą prowadzić do powyższego efektu (zmniejszenie klastrowania Tm^{3+} ze stężeniem K^+ , niejednorodność fazową oraz problemy z inkorporacją jonów K^+ przy ich wyższych stężeniach na etapie syntezy z roztworu), choć nie zaproponowano metod badawczych, które mogłyby w przyszłości pomóc ostatecznie zweryfikować przedstawione hipotezy i określić ich wagę w obserwowanej zależności. Pomimo tej uwagi, wykazana zależność jest niezwykle istotna z punktu widzenia metod intensyfikacji zjawiska up-konwersji w nanokryształach wykorzystywanych jako znaczniki luminescencyjne w zastosowaniach biomedycznych.

W ostatniej części rozprawy doktorantka przedstawiła dodatkowo wyniki badań nanokryształów CaF_2 otrzymanych przez optymalizację metody syntezy wykorzystanej w przypadku próbek $NaYF_4$. Wszystkie z otrzymanych próbek charakteryzowały się zgodnie z przedstawionymi wynikami badań XRD jednorodnością fazową zaś opracowane warianty syntezy pozwoliły dodatkowo na możliwość zbadania wpływu stężenia Yb^{3+} na morfologię nanokryształów w układzie $CaF_2:(Yb^{3+}-Tm^{3+})$. Wykazano, że wraz z wzrostem stężenia Yb^{3+} rosła regularność i monodispersyjność otrzymywanych nanokryształów. Zgodnie z przedstawionymi wynikami pomiarów optymalny poziom domieszkowania dla uzyskania maksymalnej intensywności emisji w zakresie światła widzialnego wynosił 10% Yb^{3+} i 0,05% Tm^{3+} , natomiast próbki domieszkowane 40% Yb pomimo najwyższej jednorodności charakteryzowały się słabymi w tym zakresie spektralnymi właściwościami emisyjnymi. W celu wyjaśnienia mechanizmu wygaszania emisji zmierzono zaniki luminescencji i wyznaczono czasy życia emisji. Z przedstawionych rezultatów wynika, że próbki domieszkowane 10% Yb^{3+} i 0,05% Tm^{3+} charakteryzują się również najdłuższymi zanikami czasami życia emisji z najbardziej ograniczonymi stratami niepromienistymi (najmniejsze prawdopodobieństwo relaksacji krzyżowej). **Moim zdaniem brakuje w tej części pracy słowa komentarza co do zmian w czasie narostu emisji dla różnych stężeń Yb^{3+} widocznego w szczególności na Fig. 61, nawet jeśli efekt ten jest dobrze znany i opisany w literaturze. Dodatkowo, w mojej opinii, dla pełniejszego opisu zachodzących efektów korzystne byłoby, podobnie jak w przypadku wcześniej opisanych badań przeprowadzonych dla $NaYF_4$, wyznaczenie rzędów procesu z pomiarów zależności intensywności emisji od mocy wzbudzenia.**

Podsumowując, praca doktorska mgr Małgorzaty Misiak jest interesującym i kompleksowym, podejściem do badania zjawisk relaksacji elektronowej jonów Tm^{3+} oraz stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego związanego ze zrozumieniem mechanizmów luminescencji w tak specyficznych materiałach jakimi są nanokrystały. W ramach przeprowadzonych prac, opracowano metodę otrzymywania materiałów, które oprócz wysokiej jednorodności fazowej i mikrostrukturalnej spełniają również podstawowe kryteria dla ich potencjalnych zastosowań. Przedstawiony wstęp oraz przeprowadzona analiza otrzymanych wyników eksperymentalnych wskazują na ogólną wiedzę teoretyczną doktorantki w dziedzinie chemii lantanowców i znajomość metod spektroskopii luminoforów domieszkowanych jonami ziem rzadkich, w szczególności tych wykazujących właściwości up-konwersyjne.

Zaplanowano w sposób logiczny i przeprowadzono szereg pomiarów zależności intensywności poszczególnych przejść emisyjnych jonu Tm^{3+} w funkcji mocy wzbudzenia w trudnych do zrealizowania w przypadku nanokryształów warunkach narzucanych przez metodę Pollnau'a *et al.*, co umożliwiło na dokładne rozróżnienie i analizę poszczególnych etapów procesu up-konwersji. Przeprowadzona optymalizacja stężeń domieszek pasywnych jest w mojej opinii niezwykle ważna dla zastosowań badanych materiałów jako bio-znaczników luminescencyjnych.

Po analizie przedstawionej do recenzji rozprawy pozytywnie zatem oceniam samą dysertację, otrzymane wyniki oraz sformułowane wnioski. Opisane powyżej nieliczne uwagi mają głównie charakter techniczny, miejscami jedynie edytorski i w żaden sposób nie umniejszają wartości naukowej pracy. Uważam ponadto, że rozprawa doktorska mgr Małgorzaty Misiak ubiegającej się o stopień naukowy doktora nauk chemicznych, spełnia z dużym naddatkiem wymagania ustawowe rozporządzenia MNiSW i oprócz dopuszczenia jej do publicznej obrony, wnoszę dodatkowo o jej wyróżnienie.

Z poważaniem,

Dariusz Hreniak